

# ANTIMICROBIAL AGENT HAVING DURABILITY

Publication number: JP8175843

Publication date: 1996-07-09

Inventor: KOBAYASHI NORIO; YAMAMOTO KOICHI; KATSUNO NAMI

Applicant: ISHIZUKA GLASS

Classification:

- International: C03C4/00; C03C3/17; C08K3/34; C08K3/40;  
C08L101/00; C03C4/00; C03C3/12; C08K3/00;  
C08L101/00; (IPC1-7): C03C4/00; C08K3/40;  
C08L101/00

- European: C03C3/17

Application number: JP19940335001 19941220

Priority number(s): JP19940335001 19941220

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP8175843

**PURPOSE:** To obtain a durable antimicrobial excellent in stability, long acting property, etc., of antimicrobial effect by adding fine powder of a glass composition composed of  $P_3O_5$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  and  $B_2O_3$  in specific molar ratios to a synthetic resin product, a fiber product, etc. **CONSTITUTION:** A glass composition having a composition composed of 40-55mol%  $P_2O_5$ , 35-45mol%  $ZnO$ , 5-15mol%  $Al_2O_3$  and 1-10mol%  $B_2O_3$  is prepared. Then, the glass composition is powdered into powder having  $\leq 100\mu m$  particle diameter and the resultant powder is added to a synthetic resin product or a fiber product to provide the objective antimicrobial agent having durability. Furthermore, antimicrobial activity of the antimicrobial agent can be improved without causing discoloration by including  $Ag_2O$  in an amount of 0.01-1wt.% based on 100 pts.wt. of the glass composition. The resultant antimicrobial agent can keep antimicrobial effect for a long period because of excellent acid resistance, washing resistance, etc.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-175843

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int CL<sup>5</sup>  
C 0 3 C 4/00  
C 0 8 K 3/40  
C 0 8 L 101/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-335001

(71)出願人 000198477

石塙硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(22)出願日 平成6年(1994)12月20日

(72)発明者 小林 紀男

愛知県春日井市岩成台9丁目9番地10

(72)発明者 山本 幸一

愛知県名古屋市中村区横井2丁目25番地

(72)発明者 勝野 京美

岐阜県可児市長坂6丁目41番地

(54)【発明の名称】 耐久性を有する抗菌剤

(57)【要約】

【目的】 抗菌力を低下させることなく、変色しない領域で耐久性を向上させるものである。それによって、抗菌効果の安定性を図ろうとするものである。

【構成】 P: O<sub>2</sub>: 4.0~5.5モル%、ZnO: 3.5~4.5モル%、Al: O<sub>3</sub>: 5~1.5モル%、B: O<sub>4</sub>: 1~1.0モル%のガラス組成物100重量部に対して、Ag: Oを0~1.0重量%含み、粒径100μm以下の粉末で、合成樹脂製品及び繊維製品に付与することを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $P_2O_5$  : 4.0 ~ 5.5モル%、 $ZnO$  : 3.5 ~ 4.5モル%、 $Al_2O_3$  : 5.1 ~ 15モル%、 $B_2O_3$  : 1.1 ~ 10モル%のガラス組成物を、粒径1.0μm以下の粉末で、合成樹脂製品及び繊維製品に付与することを特徴とする耐久性を有する抗菌剤。

【請求項2】 ガラス組成物100重量部に対して、 $Ag$  :  $O$ を0.01 ~ 1.0重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の耐久性を有する抗菌剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶解性ガラスに係る抗菌剤に関するものであって、さらには、この抗菌剤をあらゆる化学繊維に複合して用いることができるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 溶解性ガラスは、制御された溶解速度を持つように、ガラスの物理的、化学的特性を考慮して組成を調節したガラスの総称であり、抗菌性を有する銀、銅、亜鉛化合物等を含有させたものは、数時間から数年の任意の期間にわたって定められた一定速度で前記銀、銅、亜鉛イオンを溶出させることができるものとして知られている。そして、溶出した銀、銅、亜鉛イオンは、細菌や微生物の細胞壁へ吸着したり、細胞内に濃縮していわゆるオリゴジナミー作用によって細菌や微生物の成長を阻害し、抗菌作用を発揮するものである。この溶解性ガラスは、抗菌剤を使用するあらゆる分野で利用されており、合成樹脂製品や繊維製品等に複合させることも行われている。複合方法は、さまざまに開発されており、材料から練込んで製品化したり、製品に後加工で抗菌性の溶解性ガラスを付着させることも行われている。

【0003】 ところが、この複合工程で抗菌剤の溶出、損失が起こり、使用時に、既に効果が薄れていることがあったり、また場合によっては複用過程での消失が激しい等によって期待する効果期間より短期間で効果がなくなってしまうことがあった。それを解消するには、例えば、熱水、酸、アルカリ、漂白、光、機械的な力などに對する耐久性を向上させる必要があることになる。具体的には抗菌剤を他素材に複合する場合、様々な工程がある。たとえば、染色の環境はpH1.1 ~ 3、温度8.0 ~ 13.0℃、時間3.0 ~ 9.0分処理が行われ、漂白の環境はpH2.2 ~ 4、温度7.0 ~ 10.0℃、時間3.0 ~ 9.0分、亜塩素酸ソーダ等の漂白剤が一般的に使われている。そこでこれらの工程での損失を最小限にし、使用時に十分抗菌効果が発揮できるようにするための抗菌剤が必要とされてきている。

【0004】 そして、本願出願人は先に、素材が溶解性ガラスの分野で、最も耐水性、耐熱水性、耐光変色性、耐洗滌性があり、しかも長期にわたり抗菌効果が持続するものとして、 $P_2O_5$  5.0モル%、 $MgO$  4.4モル

%、 $Al_2O_3$  6モル%のガラス組成物100重量部に対して、 $Ag$  :  $O$ を0.5 ~ 2重量%含むもの（特開平4-338129号公報参照）を提供したが、条件によっては不十分であることもあった。特に前記したように、抗菌剤を繊維に複合させる際の酸性条件では8.0%以上溶解してしまい、抗菌効果が十分発揮できないこともあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記したよう 10 な従来の欠点を解決して、抗菌力を低下させることなく、変色しない領域で耐久性を向上させるものである。それによって、抗菌効果の安定性を図ろうとするものである。

【0006】 即ち、従来は、 $Al_2O_3$  6モル%にて耐久性、 $Ag$  :  $O$ を0.5 ~ 2重量%含むことによって抗菌性を維持してきた。本発明ではさらに組成改良をして、 $Al_2O_3$  の増加や、さらに耐久性のある $ZnO$ を添加して耐酸性を増すことができた。また、 $Ag$  :  $O$  1 ~ 2重量%では抗菌力は強いが、場合によって若干の変色が生じるため、全く変色を生じなく、若干の抗菌力のある $ZnO$ を極力含有させ、さらに、変色しない領域で、抗菌力を補強するため $Ag$  :  $O$ を適正に含有した組成を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $P_2O_5$  : 4.0 ~ 5.5モル%、 $ZnO$  : 3.5 ~ 4.5モル%、 $Al_2O_3$  : 5.1 ~ 15モル%、 $B_2O_3$  : 1.1 ~ 10モル%のガラス組成物を粒径1.0μm以下の粉末で、合成樹脂製品及び繊維製品に付与することを特徴とするものである。

30 また、第2の発明として前記ガラス組成物100重量部に対して、 $Ag$  :  $O$ を0.01 ~ 1.0重量%含むことを特徴とするものである。

【0008】 ここで、組成のポイントとなるのは、抗菌性と耐酸性を向上させる $ZnO$ と耐酸性を向上させる $Al_2O_3$ を極力多く含むように少量の $B_2O_3$ を添加し、 $P_2O_5$  -  $ZnO$  -  $Al_2O_3$ のガラス構造をしっかりさせたことである。しかも、 $ZnO$ の弱い抗菌力を補うために、変色しない範囲内で $Ag$  :  $O$ を少量添加したことにある。

【0009】 各組成範囲の限定理由を以下に示すと、ガラス組成中 $P_2O_5$  :  $O$ が5.5モル%以上であると、微粉化する際に吸湿性が生じ、2次凝聚により微粉化不可能となるからであり、逆に4.0モル%以下では $Al_2O_3$  :  $ZnO$ の未溶融や失透が生じ、品質が不安定になるからである。 $ZnO$ が4.5モル%以上であると、 $ZnO$ の未溶融や失透が生じるからであり、3.5モル%以下では耐酸性の低下と抗菌効果の低下のためである。 $Al_2O_3$ が1.5モル%以上であると、 $Al_2O_3$ の未溶融や失透が生じるからであり、5モル%以下では耐酸性が低下してしまうからである。また、 $B_2O_3$ が1.0モル%以上

であると、耐酸性の低下につながるからであり、1モル%以下では $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ の未溶融や失透が生じるからである。抗菌性の面から $Ag_2O$ は、含有させることが好ましいが、加える場合には、ガラス組成物100重量部に対して0.01重量%~1.0重量%である必要がある。 $Ag_2O$ が1.0重量%以上であると、変色が生じるからであり、特に湿熱による糸の延伸、布のアイロンがけ、漂白時の着色により変色が生じやすいからであり、0.01重量%以下では実質的に $ZnO$ の弱い抗菌力を補う効果が変わらない。

【0010】

【実施例】

\* (実施例1) 原料は、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ と共に磷酸塩化合物を用い、 $Ag_2O$ に硝酸銀を調合し、実施例①及び比較例①~④の組成条件となるように約1300°Cで溶融した。これを粉碎し、4.4~7.4 μmの粒径にし、ガラスの耐酸性の基本特性を評価した。耐酸性は、4%酢酸(pH=2.5)にガラス粒を入れ、20°Cにて5Hr浸漬後、洗浄、乾燥し、重量減少率を1時間当たりに換算した。その結果を表1に示す。

10 【0011】

【表1】

\*

| サンプル                | 実施例① | 比較例① | 比較例② | 比較例③ | 比較例④ |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| $P_2O_5$ (モル%)      | 4.7  | 4.5  | 4.0  | 4.4  | 5.0  |
| $ZnO$ (モル%)         | 3.9  | 1.5  | 3.0  | 3.9  | -    |
| $Al_2O_3$ (モル%)     | 1.0  | -    | 1.0  | 5    | 6    |
| $B_2O_3$ (モル%)      | 4    | -    | -    | 1.2  | -    |
| $MgO$ (モル%)         | -    | 4.0  | 2.0  | -    | 4.4  |
| 重量減少率<br>(wt% / Hr) | 2.9  | 1.8  | 5.2  | 4.9  | 1.3  |

【0012】 どのように、ガラス化できる領域内で実施例①のサンプルが最も耐酸性がよいことが確認できた。

【0013】 (実施例2) 実施例1と同様に組成を実施例①、②及び比較例⑤、⑥の条件となるように溶融したガラスを粗碎、中碎さらにポールミルにて5 μm以下に粉碎した。この微粉をポリプロピレンに1.5%練混んだプレートを作成した。次に、0.4%酢酸+0.08%亜塩素酸ソーダ(pH=3)水溶液90°Cに1Hr浸漬後、0.2%亜硫酸水素ナトリウム水溶液70°Cで20分浸漬してその後で、水洗して乾燥した。このプレー

トにつき、抗菌性と変色性を次の要領で評価した。抗菌性は、大腸菌 $10^4$ 個/ml含有する1/50濃度普通ブイヨンをプレートに滴下し、ラップして、35°C、24Hr培養後、菌液を洗い出し、寒天培地にて培養後、生菌数を計数した。一方で、変色性は、キセノンランプ(放射照度109 W/m<sup>2</sup>) 24Hr照射後、褐色度合を目視で観察した。その結果を表2に示す。

【0014】

【表2】

| サンプル                                 | 実施例 ①           | 実施例 ②            | 比較例 ⑤            | 比較例 ④           |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (モル%)  | 4.7             | 4.7              | 4.7              | 5.0             |
| ZnO (モル%)                            | 3.9             | 3.9              | 3.9              | —               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%) | 1.0             | 1.0              | 1.0              | 6               |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)  | 4               | 4                | 4                | —               |
| MgO (モル%)                            | —               | —                | —                | 4.4             |
| Ag <sub>2</sub> O (重量%)              | 0               | 0.5              | 1.5              | 1.0             |
| 抗菌性 (個/ml)                           | 10 <sup>3</sup> | <10 <sup>1</sup> | <10 <sup>1</sup> | 10 <sup>4</sup> |
| 変色性                                  | 白色              | 白色               | 淡褐色              | 白色              |

【0015】このように、Ag<sub>2</sub>O 0.5%前後の含有ガラスは、耐酸試験後の抗菌、変色を満足するものであった。

【0016】

【発明の効果】無機系抗菌剤で、耐久性(耐水性、耐熱水性、耐光変色性、耐洗濯性等)、抗菌性、不变色性を

全て満足するものはなかったが、ガラス組成を十分に検討し、最適することにより可能となったものである。それによって、抗菌効果の安定性及び特徴性も増すことになった。よって、本発明は従来の問題点を解決した抗菌剤として産業の発達に寄与するところは極めて大である。